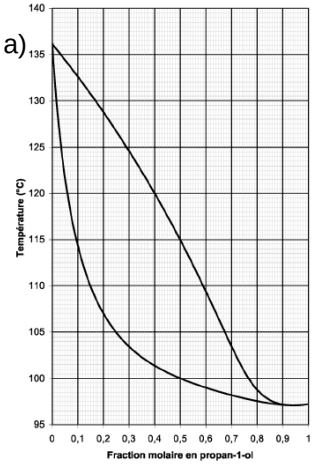
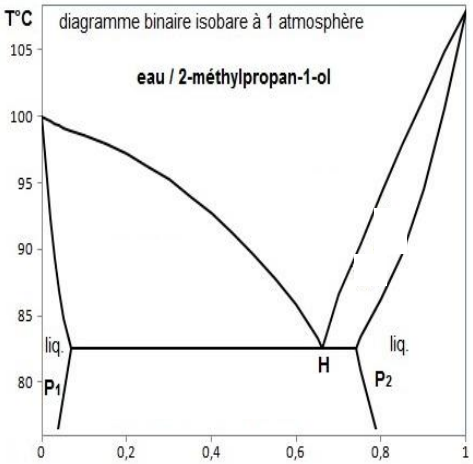
Ex 1 : qualifiez chaque mélange liquide : miscible idéal, miscible NON idéal, NON miscible, partiellement miscible.

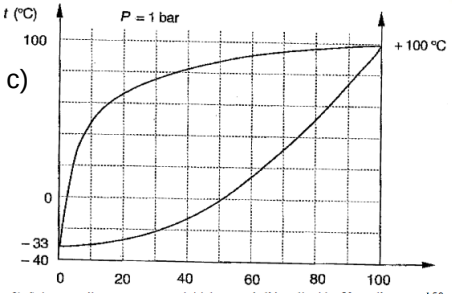
a)



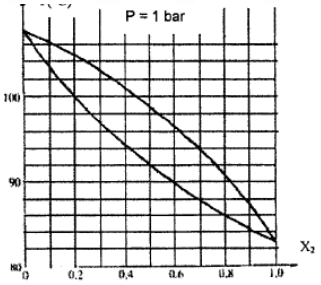
b)



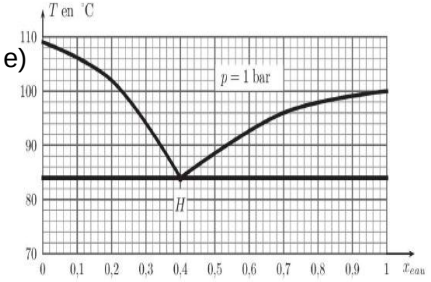
c)



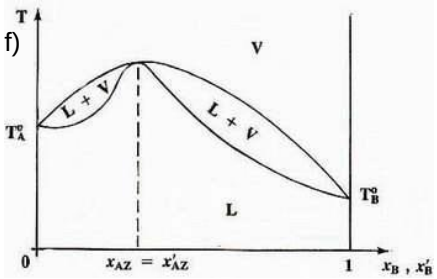
d)



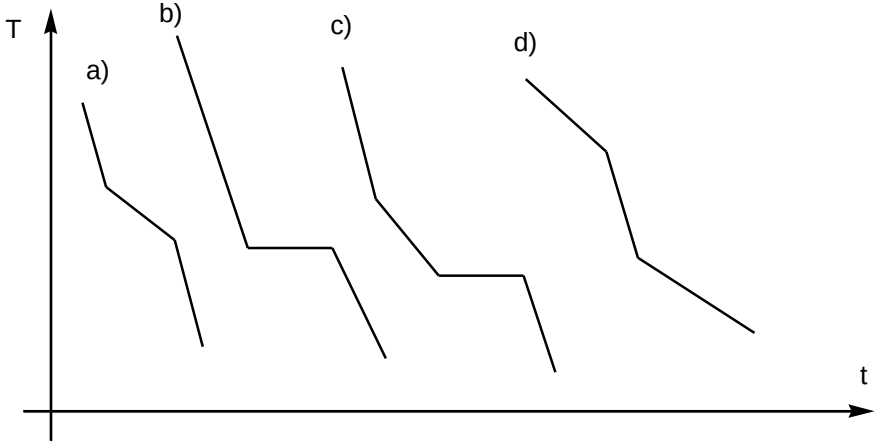
e)



f)



Ex 2 : courbes de refroidissement d'un mélange binaire liquide-gaz



1) Une de ces 4 courbes de refroidissement est impossible. Laquelle et pourquoi ?
2) attribuez chaque courbe de refroidissement à 1 type de mélange :

- Mélange liquide miscible
- Mélange homoazéotropique
- Mélange hétéroazéotropique
- Mélange liquide NON miscible
- Corps pur

Ex 3 :

Une synthèse nécessite un solvant de recristallisation mélange (éthanol/acétone) (1/3) en volume.

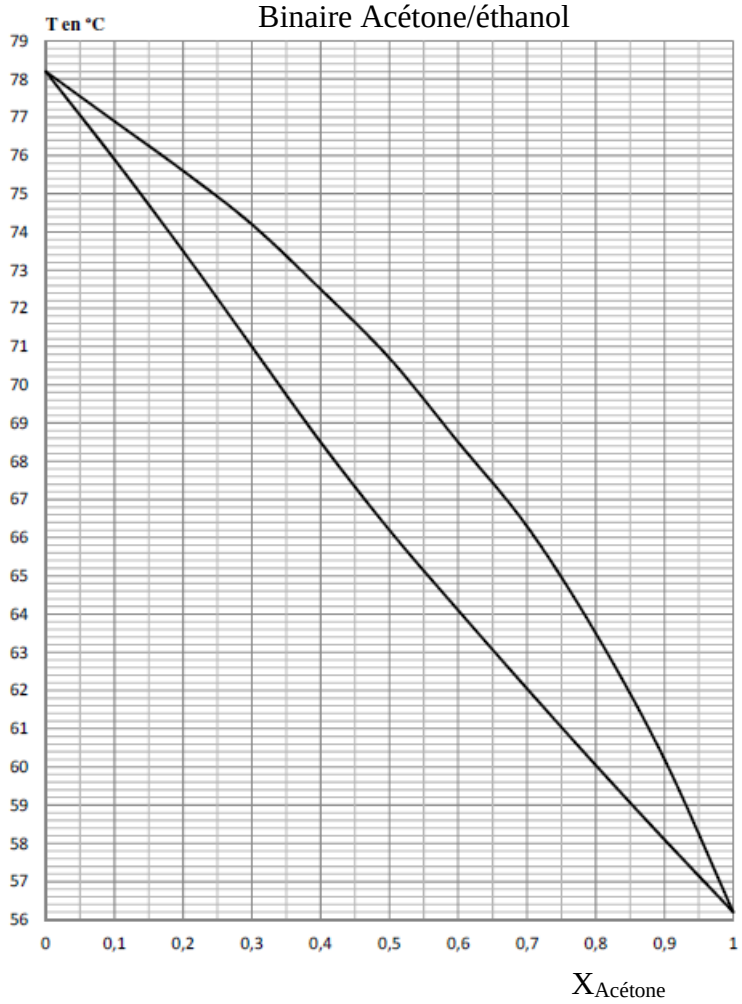
1. calculer la fraction molaire correspondante
2. Décrire la courbe de réchauffement de cet échantillon.
3. On considère 1L de cet échantillon à 63°C, déterminer la composition des deux phases, en fraction molaire et en quantité de matière.
4. proposer 2 techniques pour transformer l'échantillon précédent en 1 seule phase gazeuse.

On effectue la distillation fractionnée de cet échantillon (en partant de la température ambiante), afin de séparer les 2 constituants.
On suppose tout d'abord que la colonne est assez grande.

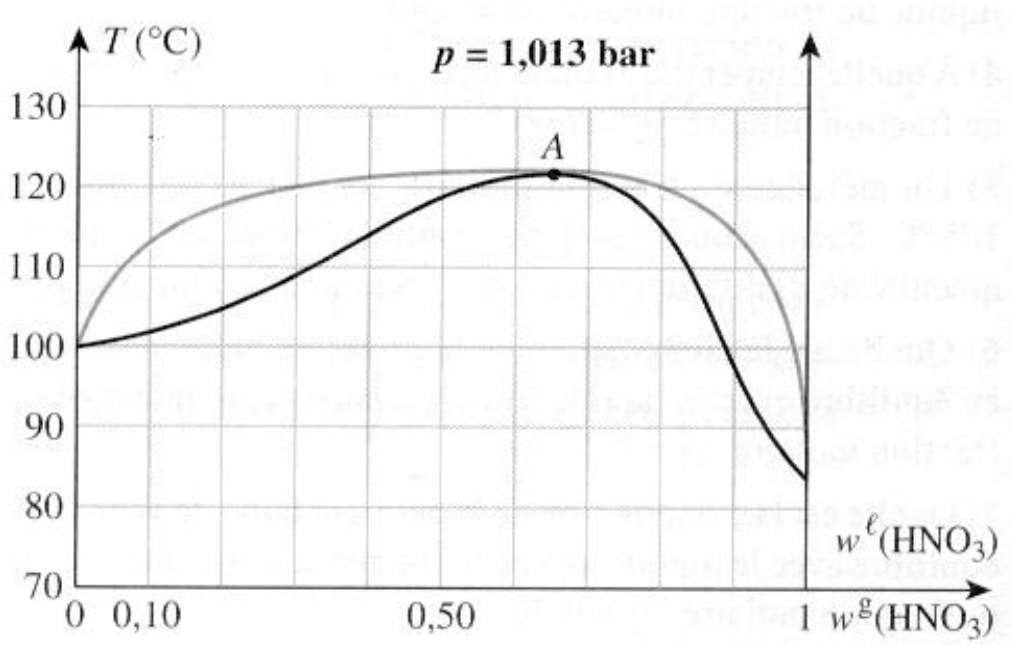
5. Donner la composition du résidu et du distillat.

6. Combien de plateaux seraient nécessaire pour une séparation totale.

Données
Masses molaires en g.mol^{-1} : éthanol : 46 – acétone : 58.
Densité : éthanol : 0.789 - acétone : 0.787



Ex 4 : diagramme binaire isobare eau/acide nitrique (d'après ENSIM 88).
La composition est exprimée en fraction massique en acide nitrique.
1) Identifier les courbes d'ébullition et de rosée.
2) Quel est le nom donné au point A ? Quelles propriétés présente ce point ? Déterminer ses coordonnées et en déduire la fraction molaire en acide nitrique en A.
3) L'analyse d'un échantillon du mélange obtenu lors de la préparation industrielle de l'acide nitrique donne n_{tot} = 4,00 mol (eau et acide nitrique) et n (acide nitrique) = 0,30 mol. A quelle température faut-il porter l'échantillon pour qu'il commence à bouillir ?
4) On chauffe l'échantillon ci-dessus à 110 °C. Déterminer la composition et la masse des phases en présence.
5) On distille l'échantillon précédent. De quoi est constitué le distillat ? De quoi est constitué le résidu de distillation ? Déterminer leurs masses.



Xacétone

Ex 5 : – ***Synthèse d'énamines***

Les énamines sont obtenues par condensation d'une amine secondaire sur un groupe carbonyle (aldhéhyde ou cétone).

I.C.1) L'énamine B est obtenue par réaction entre la diméthylamine (ou N-méthylméthanamine) et la cyclohexanone ; sa formule topologique est représentée **figure 2**.

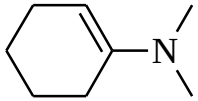


Figure 2 Formule topologique de l'énamine B

Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'énamine B.

I.C.2) L'énamine C (4-(1-cyclohexényl)morpholine) est synthétisée à partir de cyclohexanone et de morpholine dont la formule est donnée **figure 3**.

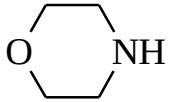


Figure 3 Formule topologique de la morpholine

La préparation s'effectue selon le mode opératoire suivant : une solution préparée par dissolution dans 300 mL de toluène (ou méthylbenzène) de 147 g de cyclohexanone, de 157 g de morpholine et de 2 g d'acide paratoluènesulfonique est chauffée pendant 2 heures dans un ballon surmonté par un tube décanteur de Dean et Stark. Après distillation, extraction et purification, 200 g d'énamine C sont isolés.

Déterminer le rendement de la synthèse de l'énamine C.

I.C.3) Etude du binaire eau-toluène

On notera x_1 la fraction molaire d'eau dans le liquide et y_1 la fraction molaire d'eau dans la vapeur.

Données sous P=P°=1 bar.

Fraction molaire d'eau dans le mélange initial	0	0,10	0,20	0.30	0.44	0.50	0.60	0.70	1
Température de rosée (°C)	111	106	102	94	84	88	93	96	100
Température d'ébullition commençante	111	84	84	84	84	84	84	84	100

a) Tracer l'allure du diagramme binaire isobare du mélange eau-toluène. Identifier les différentes courbes. Indiquer, sur ce schéma, la nature des phases présentes dans les différents domaines.

b) D'après le diagramme, les deux liquides présentent-ils une miscibilité nulle, partielle ou totale ? Etait-ce prévisible ? Quel est le plus volatil des liquides purs ?

c) Ce diagramme fait apparaître un point particulier, comment s'appelle-t-il ? Indiquer la composition du système en ce point. Calculer la variance.

d) Calculer Π^*_{eau} et $\Pi^*_{toluène}$ pression de vapeur saturante de l'eau et du toluène à 84°C.

e) Comment qualifier cette distillation et quel est son intérêt dans le cadre de la synthèse de l'énamine C ?

f) Calculer le volume minimal *v* de toluène (*v* exprimé en mL) nécessaire à l'obtention de 200 g d'énamine après distillation azéotropique.

Données : Densité du toluène : 0,87

Elément	C	H	N	O
Masse molaire (g/mol)	12.0	1.01	14.0	16.0

Ex 6 : (d'après CAPES externe 98).

L'eau et l'aniline sont deux liquides partiellement miscibles l'un dans l'autre. Le diagramme présenté sur la figure 2.*a*. illustre les équilibres de phases caractéristiques des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique. Celui-ci est très imprécis, au voisinage de 100 °C, pour les valeurs de la fraction molaire en aniline comprises entre $x = 0$ et $x = 0{,}04$.

Pour étudier ce diagramme expérimental, on pourra s'aider du diagramme théorique général présenté sur la figure 2.*b*.

2.1.*a*. Quelles sont les portions de courbe qui indiquent que l'aniline et l'eau sont partiellement miscibles à l'état liquide ?

b. La solubilité de l'aniline dans l'eau à 25 °C est égale à 3,6 g d'aniline pour 100 g d'eau. Calculer la fraction molaire de l'aniline à saturation dans l'eau.

c. Évaluer la fraction molaire de l'eau à saturation dans l'aniline à 25 °C.

2.2.*a*. Quel nom donne-t-on au point B ?

b. Préciser la nature des phases dans les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.

À 25 °C, on introduit 50 mL d'eau dans un ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à 0,50.

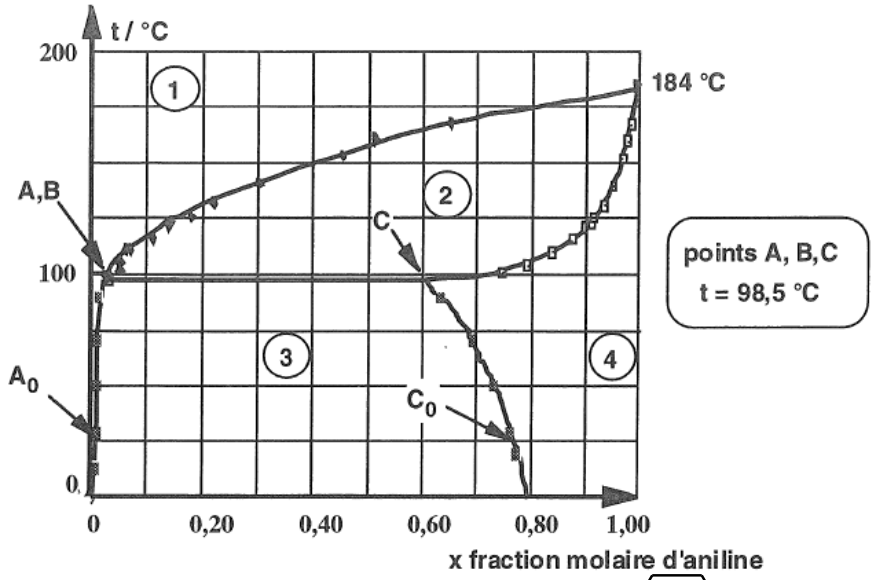
2.3.*a*. Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter ?

b. Préciser la composition des phases en présence et leurs quantités respectives.

On chauffe ce mélange. Les vapeurs recueillies sont condensées et récupérées.

2.4.*a*. Que se passe-t-il à la température de 98,5 °C ?

b. On maintient la source de chaleur. Comment le système va-t-il évoluer ? Décrire qualitativement l'évolution de la solution dans le ballon.



points A, B,C
t = 98,5 °C

